

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-535911

(P2004-535911A)

(43) 公表日 平成16年12月2日 (2004.12.2)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

B 0 1 D 53/56

B 0 1 D 53/34

1 2 9 B

3 G 0 9 0

B 0 1 D 53/94

B 0 1 J 23/58

A

3 G 0 9 1

B 0 1 J 23/58

F 0 1 N 3/02

3 2 1 A

4 D 0 0 2

F 0 1 N 3/02

F 0 1 N 3/08

B

4 D 0 4 8

F 0 1 N 3/08

F 0 1 N 3/08

Z A B A

4 G 0 6 9

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求

(全 43 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-567450 (P2002-567450)

(86) (22) 出願日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(85) 翻訳文提出日 平成15年8月26日 (2003.8.26)

(86) 国際出願番号 PCT/GB2002/000784

(87) 国際公開番号 W02002/068099

(87) 国際公開日 平成14年9月6日 (2002.9.6)

(31) 優先権主張番号 0104682.0

(32) 優先日 平成13年2月26日 (2001.2.26)

(33) 優先権主張国 英国 (GB)

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,

GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), CN, JP, US

(71) 出願人 590004718

ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミ  
テッド、カンパニー

JOHNSON MATTHEY PUB

LIC LIMITED COMPANY

イギリス国ロンドン、トラファルガースク

エア、コックスパー、ストリート、2-4

(74) 代理人 100075812

弁理士 吉武 賢次

(74) 代理人 100091487

弁理士 中村 行孝

(74) 代理人 100094640

弁理士 紺野 昭男

(74) 代理人 100107342

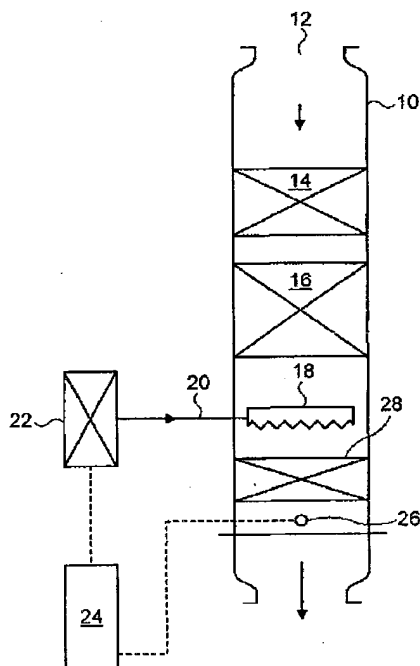
弁理士 横田 修孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 NO<sub>x</sub> 特異性反応物を使用するガス処理

(57) 【要約】

NO<sub>x</sub> 特異性反応物または NO<sub>x</sub> を含むガスを固体吸収材と接触させることにより、該ガスを処理する方法であって、ニトロキシ塩を含んでなる固体吸収材を使用してガスから NO<sub>x</sub> 特異性反応物を除去すること、または塩基性材料を含んでなる固体吸収材を使用してガスから NO<sub>x</sub> を除去し、NO<sub>x</sub> 特異性反応物の作用により吸収材を間欠的に再生し、吸収材がニトロキシ塩を含んでいる間に NO<sub>x</sub> 特異性反応物の作用を停止し、それによって NO<sub>x</sub> 特異性反応物の滑り抜けを実質的に阻止することを含んでなる方法。本発明は、NO<sub>x</sub> トラップ (28)、NO<sub>x</sub> 特異性反応物または NO<sub>x</sub> 特異性反応物の前駆物質を NO<sub>x</sub> トラップ (28) の上流に注入するための手段 (18) を包含する内燃機関用の排気機構 (10) であって、NO<sub>x</sub> トラップ上に貯蔵された NO<sub>x</sub> が NH<sub>3</sub> により還元され、NO<sub>x</sub> トラップが部分的に再生され、それによって NO<sub>x</sub> 特異性反応物の滑り抜けが実質的に阻止される排気機構を提供する。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

NO<sub>x</sub> 特異性反応物または NO<sub>x</sub> を含むガスを固体吸収材と接触させることにより、前記ガスを処理する方法であって、

(a) ニトロキシ塩を含んでなる固体吸収材を使用してガスから NO<sub>x</sub> 特異性反応物を除去すること、または

(b) 塩基性材料を含んでなる固体吸収材を使用してガスから NO<sub>x</sub> を除去し、NO<sub>x</sub> 特異性反応物の作用により前記吸収材を間欠的に再生し、前記吸収材がニトロキシ塩を含んでいる間に NO<sub>x</sub> 特異性反応物の作用を停止し、それによって NO<sub>x</sub> 特異性反応物の滑り抜けを実質的に阻止することを含んでなる、方法。

10

## 【請求項 2】

再生の後、前記吸収材が、再生開始時に存在するニトロキシ塩の含有量の 5～50% を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

前記吸収材が、NO<sub>x</sub> の滑り抜けが起こるニトロキシ塩含有量の 5～50% を含む時に、再生が開始される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

## 【請求項 4】

再生が、下記の時点：

(a) 前記固体吸収材を担持する基材の長さに沿った途中の地点で NO<sub>x</sub> 特異性反応物が検出された時、

20

(b) 前記固体吸収材を担持する 2 個の基材を直列に有する機構で、前記基材間のある地点で NO<sub>x</sub> 特異性反応物が検出された時、

(c) 設計データに基づいて規定されたあるレベルの NO<sub>x</sub> 含有量に到達した時、

(d) NO<sub>x</sub> 特異性反応物の滑り抜けの最初の観察から反復的に確立されたあるレベルの NO<sub>x</sub> 含有量に到達した時、

の一つで停止するように制御されてなる、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 5】

吸収および／または再生の時間が 1 秒間～10 分間の範囲内である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 6】

30

前記吸収材が、NO<sub>x</sub> を NO<sub>x</sub> 特異性反応物と反応させるための触媒を含んでなる、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 7】

前記吸収材が第一の担体上に担持され、NO<sub>x</sub> を NO<sub>x</sub> 特異性反応物と反応させるための触媒が第二の担体上に担持されてなる、請求項 6 に記載の方法。

## 【請求項 8】

NO<sub>x</sub> を前記 NO<sub>x</sub> 特異性反応物と反応させるための触媒が前記吸収材の上流に配置されている、請求項 6 または 7 に記載の方法。

## 【請求項 9】

触媒作用により NO を NO<sub>2</sub> に酸化する上流の工程を包含する、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の方法。

40

## 【請求項 10】

前記 NO<sub>x</sub> 特異性反応物除去または NO<sub>x</sub> 除去の上流に、表面上または多孔質フィルター上に粒子状物質を捕獲する工程をさらに包含する、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 11】

前記 NO<sub>x</sub> 特異性反応物が、NO<sub>x</sub> 特異性反応物の前駆物質からその場で形成される、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 12】

前記前駆物質を触媒作用により反応させ、NO<sub>x</sub> 特異性反応物を形成する工程をさらに包

50

含する、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記出発ガスが、リーンバーンの、特にディーゼルの、内燃機関の排気である、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

前記 NOx 特異性反応物が、高圧コモンレール機構により固体吸収材に供給される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

単一の高圧貯蔵部がエンジン燃料注入部および NOx 特異性反応物注入部の両方に供給される、請求項 14 に記載の方法。

10

【請求項 16】

前記エンジンが、硫黄含有量 10 ppm 未満の燃料を燃焼させる、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 17】

前記 NOx 特異性反応物がアンモニアである、請求項 1 ～ 16 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

前記 NOx 特異性反応物の前駆物質が尿素である、請求項 11 または 12 に記載の方法。

【請求項 19】

吸収および再生がリーン条件下で行われる、請求項 1 ～ 18 のいずれか一項に記載の方法

20

【請求項 20】

請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の工程を包含する、NOx を含む排ガスを発生する化学製法。

【請求項 21】

請求項 1 ～ 19 のいずれか一項に記載の方法に対応する設備の項目を包含する、排ガス処理機構。

【請求項 22】

請求項 21 に記載の排ガス処理機構を備えたリーンバーン内燃機関。

【請求項 23】

請求項 21 に記載の機構を包含する、芳香族化合物のニトロ化、硝酸製造およびシクロヘキサン酸化のいずれかのための化学工場。

30

【請求項 24】

内燃機関用の排気機構であって、

前記機構が、NOx トラップを包含し、前記機構が、NOx 特異性反応物または NOx 特異性反応物の前駆物質を NOx トラップの上流に注入するための手段をさらに包含し、それによって NOx トラップ上に貯蔵された NOx が NH<sub>3</sub> により還元され、NOx トラップが部分的に再生され、それによって NOx 特異性反応物の滑り抜けが実質的に阻止される、排気機構。

【請求項 25】

NOx トラップの NOx 吸収材成分の上流に、および／または NOx トラップの NOx 吸収材成分に密接に連携して、NOx を NOx 特異性反応物と反応させるための触媒をさらに備えてなり、前記触媒が NOx 特異性反応物の注入手段の下流に配置されてなる、請求項 24 に記載の排気機構。

40

【請求項 26】

リーンバーン内燃機関である、請求項 24 または 25 に記載の排気機構。

【請求項 27】

前記リーンバーン内燃機関がディーゼルエンジンまたはガソリン直接噴射エンジンである、請求項 26 に記載の排気機構。

【発明の詳細な説明】

50

## 【0001】

本発明はガス処理に関し、より詳しくは、 $\text{NO}_x$  特異性反応物または一種以上の酸化窒素 ( $\text{NO}_x$ ) を含むガス流の、特にそれらを含む内燃機関の排ガス流の処理に関する。

## 【0002】

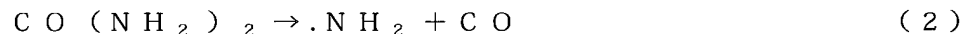
「 $\text{NO}_x$  特異性反応物」とは、ほとんどの条件で  $\text{NO}_x$  を、気体状混合物の他の成分よりも優先的に還元する還元剤を意味する。 $\text{NO}_x$  特異性反応物の例には、窒素系化合物、例えば窒素水素化物、例えばアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) またはヒドラジン、または  $\text{NH}_3$  前駆物質、が挙げられる。

## 【0003】

「 $\text{NH}_3$  前駆物質」とは、例えば加水分解により  $\text{NH}_3$  を誘導することができる一種以上の化合物を意味する。これらの化合物は、水溶液または固体としての尿素 ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) またはカルバミン酸アンモニウム ( $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ ) を包含する。尿素を水溶液として使用する場合、共融混合物、例えば 32.5%  $\text{NH}_3$  (aq) が好ましい。水溶液中には結晶化温度を下げるための添加剤を包含することができる。

## 【0004】

尿素は 160℃ を超える温度で式 (1) に従って加水分解し、 $\text{NH}_3$  自体を放出する。また、尿素はこの温度以上で式 (2) および (3) に従って分解し、 $\text{NO}_x$  を還元する。



## 【0005】

$\text{NH}_3$  は、例えば無水の形態でも、または水溶液でもよい。その様な反応物または化合物のための、所望によりキャリアーガス、例えば空気、を使用する注入装置が開示されている。前駆物質を触媒作用により反応させ、 $\text{NH}_3$  を形成する別の工程があつてよい。

## 【0006】

既存の、および将来の排ガス規制に適合するために、一般的に自動車用の排気機構は一種以上の成分、例えば触媒、を包含する。法的に規制されている排ガス成分の一つは  $\text{NO}_x$  である。正常な運転中、例えばリーンバーン内燃機関から生じる排ガスは、過剰の酸素および酸化性物質を包含する。酸化性またはリーン雰囲気中で  $\text{NO}_x$  を  $\text{N}_2$  に還元することは非常に困難である。リーン排ガス中の  $\text{NO}_x$  を処理するために、エンジンの正常なリーンバーン運転の間は  $\text{NO}_x$  を吸収する部品が開発されている。この部品は、一般的に  $\text{NO}_x$  トラップと呼ばれ、一般的に (i) 排ガス中の  $\text{NO}$  を酸化性雰囲気中で  $\text{NO}_2$  に酸化する酸化触媒 (例えば白金)、(ii)  $\text{NO}_2$  を例えば硝酸塩として貯蔵する  $\text{NO}_x$  貯蔵成分 ( $\text{NO}_x$  貯蔵成分は一般的にアルカリ金属またはアルカリ土類の塩基性化合物、例えば酸化バリウムである)、および (iii) 還元触媒、例えばロジウムを包含する。しかし、特定の状況下では、 $\text{NO}_x$  貯蔵成分のみ、または  $\text{NO}_x$  貯蔵成分と、酸化および還元触媒の一方または他方を含んでなる  $\text{NO}_x$  トラップ処方物を使用することもできる。

## 【0007】

間欠的に、例えば一個以上のシリンダー中への燃料注入時期を調節してエンジンをリッチ運転させるか、または排ガス中に還元剤を注入して貯蔵された  $\text{NO}_x$  を除去し、 $\text{N}_2$  に還元する。これによって吸収材を再生させ、別の貯蔵-再生サイクルを可能にする。

## 【0008】

ガス流から  $\text{NO}_x$  を除去する方法の一つは、例えば  $\text{NH}_3$  をガスに加え、その混合物を、 $\text{NO}_x$  と  $\text{NH}_3$  を反応させて窒素にするのに有効な触媒の上に通すことを含んでなる、選択的接触還元 (SCR) である。別の方法は我々の国際特許第 W000/21647 号明細書に記載されており、そこではディーゼルエンジン排ガスから来る  $\text{NO}_x$  を固体の吸収材中に吸収させることにより除去する。吸収材は  $\text{NO}_x$  特異性反応物の作用により再生される。その様な方法はどちらも、例えば  $\text{NH}_3$  または  $\text{NO}_x$  の放出にそれぞれつながる  $\text{NH}_3$  の過剰または不足供給を避けるために注意深く制御する必要がある。 $\text{NH}_3$  は刺激物質であり、不快臭を有するので、 $\text{NH}_3$  が大気中に滑り抜けるのは好ましくない。これは

実際には、酸化「クリーンアップ」触媒をSCR触媒またはNO<sub>x</sub>トラップの下流に配置し、滑り抜けたNH<sub>3</sub>をNO<sub>x</sub>に酸化することになる。従って、不十分な量のNH<sub>3</sub>を供給することによりNO<sub>x</sub>自体が滑り抜けること、あるいはNH<sub>3</sub>が滑り抜けることは、NO<sub>x</sub>放出を制限するための排気機構の全体的な効率を低下させることになる。

#### 【0009】

ここで我々は、NO<sub>x</sub>特異性反応物、例えばNH<sub>3</sub>、を使用し、NO<sub>x</sub>特異性反応物が滑り抜けるのを実質的に阻止しながら、NO<sub>x</sub>トラップ処方物を再生できることを発見した。特に、我々は、NO<sub>x</sub>特異性反応物を吸収されたNO<sub>x</sub>に対して「滴定」し、それによって貯蔵されたNO<sub>x</sub>が枯渇する前にNO<sub>x</sub>特異性反応物の添加を停止することが可能であることを見出した。これによって、貯蔵されたNO<sub>x</sub>はNO<sub>x</sub>特異性反応物と反応するために存在し、NO<sub>x</sub>特異性反応物が滑り抜ける可能性を阻止するか、または大幅に低下させる。NO<sub>x</sub>貯蔵成分およびNO<sub>x</sub>特異性反応物を使用してNO<sub>x</sub>を還元するための触媒を組み合わせることににより、NO<sub>x</sub>の滑り抜けを低減させるか、回避することもできる。

10

#### 【0010】

この発見は、我々の発明では、NO<sub>x</sub>トラップを実質的に完全に還元することを意図的に回避し、NO<sub>x</sub>特異性反応物と反応させるための十分な貯蔵されたNO<sub>x</sub>を保持し、それによってNO<sub>x</sub>特異性反応物の滑り抜けを阻止するという点で、現在のNO<sub>x</sub>トラップの実際的な応用に逆行している。本発明は自動車用エンジン排気処理に使用するが、固定発電設備や化学工場の用途にも使用できる。

20

#### 【0011】

先行する関連文献は、ここに参考として含める。

#### 【0012】

一態様により、本発明は、NO<sub>x</sub>特異性反応物またはNO<sub>x</sub>を含むガスを固体吸収材と接触させることににより、該ガスを処理する方法であって、

(a) ニトロキシ塩を含んでなる固体吸収材を使用してガスからNO<sub>x</sub>特異性反応物を除去すること、または

(b) 塩基性材料を含んでなる固体吸収材を使用してガスからNO<sub>x</sub>を除去し、NO<sub>x</sub>特異性反応物の作用により吸収材を間欠的に再生し、吸収材がニトロキシ塩を含んでいる間にNO<sub>x</sub>特異性反応物の作用を停止し、それによってNO<sub>x</sub>特異性反応物の滑り抜けを実質的に阻止すること

30

を含んでなる方法を提供する。

#### 【0013】

好ましい実施態様では、本発明の間欠的還元の実施態様を、内燃機関、好ましくはリーンバーン内燃機関、を包含する自動車の排気機構で行う。

#### 【0014】

別の態様で本発明は、通路に配置されたNO<sub>x</sub>トラップを包含する内燃機関用の排気機構であって、該機構が、NO<sub>x</sub>特異性反応物またはNO<sub>x</sub>特異性反応物の前駆物質をNO<sub>x</sub>トラップの上流に注入するための手段をさらに包含し、それによってNO<sub>x</sub>トラップ上に貯蔵されたNO<sub>x</sub>がNO<sub>x</sub>特異性反応物により還元され、NO<sub>x</sub>トラップが部分的に再生され、それによってNO<sub>x</sub>特異性反応物の滑り抜けが実質的に阻止されることを特徴とする排気機構を提供する。

40

#### 【0015】

この態様の一実施態様では、排気機構が、NO<sub>x</sub>トラップのNO<sub>x</sub>吸収材成分の上流に、および／またはNO<sub>x</sub>トラップのNO<sub>x</sub>吸収材成分に密接に連携して、NO<sub>x</sub>をNO<sub>x</sub>特異性反応物と反応させるための触媒を備えてなり、該触媒がNO<sub>x</sub>特異性反応物の注入手段の下流に配置されている。

#### 【0016】

この機構は、例えばNH<sub>3</sub>の存在をNO<sub>x</sub>トラップの下流で感知するためのセンサー、および排気通路中へのNH<sub>3</sub>または前駆物質の導入を制御する様に予めプログラムされてい

50

る制御手段、例えばエンジン管理ユニットのコンピュータまたは専用コンピュータ、をさらに包含することができる。例えば、制御手段は、 $\text{NO}_x$ トラップの下流における $\text{NH}_3$ （センサーによって検出された）の存在または不存在に応答して作動し、「負のフィードバックループ」機構を与える、すなわち $\text{NH}_3$ が感知された場合、制御手段は $\text{NH}_3$ またはその前駆物質の供給を停止し、逆の場合にはその供給を行う。

#### 【0017】

ここで規定する様に、「固体吸収材」、「吸収材」および「吸収材料」、「貯蔵成分」は互換的に使用され、「 $\text{NO}_x$ 吸収材」、「吸収材」または「 $\text{NO}_x$ トラップ」は、固体の吸収材、吸収材、吸収材料または貯蔵成分を含んでなる基材を意味する。

#### 【0018】

$\text{NO}_x$ 除去工程では、再生の後、吸収材は典型的には再生開始時に存在するその様な化合物の含有量の5～50%を含む。吸収段階で高レベルの $\text{NO}_x$ 除去を確保するには、吸収材は高度に充填されておらず、例えば吸収材が、 $\text{NO}_x$ 吸収が停止する $\text{NO}_x$ 含有量の5～50%を含む時に、再生を適宜開始する。

#### 【0019】

本方法はバッチ式で、ある量のガスおよびある装填量のニトロキシ塩を含む閉鎖容器中で、場合によりガスと塩を相対的に移動させながら行うことができる。より一般的に応用できるのは、塩またはまだ塩に転化されていない吸収材の中をガスが流れる連続方法である。

#### 【0020】

連続 $\text{NO}_x$ 除去方法では、再生段階における $\text{NO}_x$ 特異性反応物の供給を、下記の原理の一つ以上に応じて適宜停止する。

- (a) 吸収材の長さに沿った途中で $\text{NO}_x$ 特異性反応物が検出された時、
- (b) 2個以上の吸収材を直列に有する機構で、それらの吸収材間のある地点で $\text{NO}_x$ 特異性反応物が検出された時、
- (c) 設計データにより、例えば気相 $\text{NO}_x$ 流の時間的な積分により、規定されるあるレベルの $\text{NO}_x$ 含有量に到達した時、
- (d)  $\text{NO}_x$ 特異性反応物の滑り抜けの最初の観察から反復的に（または経験的に）確立したあるレベルの $\text{NO}_x$ 含有量に到達した時。

#### 【0021】

通常、再生段階は、無論運転条件に応じて、エンジン作動時間の小さな画分、例えば0.1%～5%、でよい。吸収および再生の時間枠は非常に短くてよく、例えばエンジンシリンダーの単一行程または点火順の反復の、いわゆる「顕微鏡的」尺度まででよい。好適な範囲は1秒間から10分間である。 $\text{NO}_x$ 特異性反応物は、エンジン燃料注入に使用するコモンレール機構に類似した高圧機構により、正確に、タイミング良く供給することができる。

#### 【0022】

ニトロキシ塩、吸収材およびすべての触媒は、セラミックまたは金属ハニカムまたはフォーム基材上に適宜担持され、セラミックはアルミナ、シリカ、チタニア、コーギーライト、セリア、ジルコニア、炭化ケイ素、その他の一般的に酸化物系の材料の一種以上を含んでなる。ハニカムまたはフォーム基材は、好ましくはウォッシュコート、およびその上に1層以上の活性吸収および／または触媒材料を担持する。ハニカムは、構造的に金属で構成される場合、典型的には1平方インチあたり少なくとも50、例えば50～400セル(cpsi)、場合によりそれ以上、例えば800psiまで、あるいは1200psiまでを有する。一般的に、ニトロキシ塩または吸収材およびいずれかの触媒を含んでなる基材には、200～800psiの範囲が好ましい。

#### 【0023】

吸収材は、吸収条件で十分な安定性を有するニトロキシ塩（硝酸塩および／または亜硝酸塩）を形成することができ、再生条件では $\text{NO}_x$ 特異性反応物と反応し得る、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属および遷移金属の化合物から選択することができる。

10

20

30

40

50

これらの「条件」は、ガスの温度およびガスの、例えばそのラムダにより表されるレドックス状態、および／または吸着材料、例えばゼオライト、炭素および高面積酸化物、を包含することができる。

#### 【0024】

吸収材化合物は、(ニトロキシ塩を加える前または $\text{NO}_x$ 吸収の前は)例えばアルカリ土類金属および銅の複合材料酸化物、例えば $\text{Ba-Cu-O}$ または $\text{MnO}_2-\text{BaCuO}_2$ として、場合により $\text{Ce}$ 酸化物を加えて、あるいは $\text{Y-Ba-Cu-O}$ および $\text{Y-Sr-Co-O}$ 、として存在することができる。(簡単にするために酸化物を挙げているが、実際には、温度およびガス組成に応じて、水酸化物、炭酸塩およびカルボン酸塩、例えば酢酸塩、が存在できる)どの化合物を使用しても、 $\text{NO}_x$ 特異性反応物とニトロキシ塩の反応を促進するのに有効な一種以上の触媒作用する薬剤、例えば貴金属、も存在できる。その様な触媒は $\text{SCR}$ 触媒とも呼ばれ、鉄／ゼオライトまたは $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ を包含することができる。 $\text{NO}_x$ 吸収材および $\text{SCR}$ 触媒が会合している場合、一実施態様では、これらの物質は偏析している。「偏析している」とは、これらの物質が、少なくとも、別の担体上に担持されており、従って、他の成分の上および／または下の別の層中に、または同じ層中に配置されていることを意味する。あるいは、これらの物質は同じ基材「レンガ」の異なった区域に、あるいは同一系内に配置された個別の基材上に被覆することができる。

10

#### 【0025】

本方法により処理すべき典型的な組成物は下記の通りである。

20

(i) $\text{NH}_3$ 除去:  $1 \sim 10000 \text{ ppm v/v}$ 、例えば下水、便所および農場の排出ガス、から工業的排出物。

(ii) $\text{NO}_x$ 除去:  $1 \sim 1000 \text{ ppm v/v}$ 、例えば内燃機関の排気および工業的排出物。

(iii)その様なガスの他の主要成分には窒素、水蒸気および二酸化炭素が挙げられるが、これらの成分には、一般的に吸収材料に対する好ましくない影響はほとんど無い。強酸性または還元性のガスが大量に存在する場合、吸収材料は適切に選択すべきである。

(iv)少量成分は、例えば $\text{CO}$  ( $500 \text{ ppm v/v}$ まで)および炭化水素(「 $\text{HC}$ 」 $500 \text{ ppm v/v}$ まで)を包含することができる。ガスは $\text{SO}_x$ を包含することができる。

30

#### 【0026】

ガスが、一般的にニトロキシ化合物または $\text{NO}_x$ 吸収材の活性低下を引き起こす $\text{SO}_x$ を含む場合、本方法は $\text{NO}_x$ 吸収材の上流に $\text{SO}_x$ 吸収材を包含することができる。 $\text{SO}_x$ 吸収材は、例えば間欠的に高温および還元性ガス組成物にさらすことにより再生できるが、 $10 \text{ ppm}$ 未満の硫黄を含む燃料を燃焼させるエンジンから放出される場合の様に、出発ガスの硫黄含有量が低いのがより都合良く、その場合、 $\text{SO}_x$ 吸収材を使い捨てにし、自動車の保守間隔で交換するための十分な容量を持たせることができる。 $\text{SO}_x$ 吸収材および $\text{NO}_x$ 吸収材は同じ吸収性材料を使用できるので、交換手順として、新しい吸収材を $\text{NO}_x$ 吸収材の下流に挿入し、前の $\text{NO}_x$ 吸収材を $\text{SO}_x$ 吸収材として使用することができる。

#### 【0027】

40

一実施態様で本発明は、その様な交換に適した、例えば2個の吸収材を収容するモジュールを包含し、前の上流吸収材を交換した後にモジュールを逆に挿入するためのツインプランジ手段を備えた排気処理反応器を提供する。

#### 【0028】

処理すべきガス流の $\text{NO}_x$ が $\text{NO}_2$ よりも過剰の $\text{NO}$ を含む場合、本方法は、 $\text{NO}$ および $\text{NO}_2$ がモル当量になる様に、少なくとも十分に $\text{NO}$ を $\text{NO}_2$ に触媒作用により酸化する上流の工程を包含するのが好ましい。酸素がすでに十分な量で存在していない場合、酸素を注入する工程があってもよい。

#### 【0029】

ガス流が粒子状物質(PM)を含む場合、好ましくは $\text{NO}_x$ 吸収材上流で、これらの粒子

50

状物質を濾過および／または衝突により集める工程があってもよい。燃焼排ガスの特別な場合、特にリーンバーン型の内燃機関、例えばディーゼルまたはGDI、から出る排ガスの場合、PMは煤を含んでなることがあり、その場合、本方法は表面（例えば触媒の）または多孔質フィルター上に煤を集める上流の工程を包含する。その様な集めた煤を全体で連続的に除去するには、上流でNOを触媒作用により酸化する工程を使用し、NOをNO<sub>2</sub>に完全に転化すべきである。必要であれば、例えばヨーロッパ特許第EP-A-0341832号明細書または国際特許第WO00/74823号明細書に記載されている様に、NO<sub>x</sub>の含有量を外部供給源から補充することができる。酸化を強化するための他の手段としては、オゾン（国際特許第WO99/36162号明細書）またはプラズマ（国際特許第WO00/21646号明細書）の導入を挙げることができる。

10

#### 【0030】

酸化触媒において、活性材料は一般的に白金族金属（「PGM」）、特に白金および／またはパラジウム、を、所望により他のPGM、例えばロジウム、および他の触媒作用または促進成分と共に含んでなる。酸化触媒の正確な組成および構造は本発明の操作にとって重要ではなく、従って、状況の必要性に応じて変化させることができる。一般的に低温活性処方物が好ましい。通常の製造技術を使用することができる。無論、触媒は、必要な転化を達成する様な大きさおよび構成を有すべきであり、そのハニカム構造中へのPM（存在する場合）の捕獲を最少に抑える設計にすべきである。

#### 【0031】

PM収集装置／フィルターは、過度の背圧を引き起こすことなく、PMを捕獲できれば、どの様なものでもよい。一般的に、セラミック、焼結金属または織り上げた、または不織のワイヤフィルターを使用でき、ウォールフローハニカム構造が特に好適である。フィルターの構造材料は好ましくは多孔質のセラミック酸化物、炭化ケイ素または焼結金属である。アルミナの様な被覆、および触媒、例えば一種以上の白金族金属（PGM）（例えばPtをMgOと共に）またはLa/Cs/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、が存在し得る。PMは一般的に煤、主として炭素および／または重質炭化水素であり、酸化炭素およびH<sub>2</sub>Oに転化される。この原理の特定の実施態様は、Johnson MattheyのContinuously Regenerating Trap（CRT（商品名））技術で商業的に使用されており、ここにその開示を参考として含めるヨーロッパ特許第EP-A-0341832号明細書および米国特許第4902487号明細書に記載されている。

20

30

#### 【0032】

NO<sub>x</sub>特異性反応物を使用する再生は、特に酸素を含むガス、例えば

（a）リーンバーンエンジンにより発生する排ガス、またはその様な排ガスを処理する先行工程から生じるガス、

（b）当量の不足している反応物が、例えばガス温度を増加する反応を与えるために、加えられた、または加えられている様なガス、

（c）よりリーンにされたガス（例えば反応物が空気と共に注入された場合）、または

（d）リッチまたは当量（ラムダ＝1）のガスに使用できる。

#### 【0033】

反応物の注入点は、最も簡単に吸収材の直ぐ上流でよく、この場合、温度は典型的には150～300℃である。しかし、注入はより早くてもよく、フィルターの上流であるが、酸化触媒の下流である場合、温度は典型的にはフィルター入口で、煤の燃焼に必要とされる様な250～350℃である。さらに、反応物は酸化触媒の上流にも注入することができる。その様な早期の注入では、供給された反応物は、吸収材の短い再生期間にわたって反応する「スパイク」濃度であり、流れている排ガス中でNO<sub>x</sub>よりもかなり過剰にあるので、NO<sub>x</sub>との反応により損失をあまり受ける必要がない。極端な場合で流れているNO<sub>x</sub>のすべてと反応してN<sub>2</sub>またはN<sub>2</sub>Oを与えるなら、これはフィルター上での煤の燃焼を停止させるであろう。しかし、NO<sub>x</sub>特異性反応物注入スパイクは短いので、煤の蓄積は小さく、目詰まりが起こる前に燃焼が再開するであろう。温度は、酸化触媒上で例え

40

50



ば $\text{NH}_3$ を $\text{NO}_x$ に実質的に酸化する程十分に高くすべきではない。例えば $\text{NH}_3$ の好ましくない副反応を抑制するために、 $\text{NH}_3$ は前駆化合物として導入し、これによって $\text{NH}_3$ が使用可能になるのを遅延させることができる。その様な抑制は、酸化触媒および／またはフィルターの好適な処方によっても可能である。特に、フィルターは、触媒材料、例えばPGM、を敢えて導入しない、触媒作用の無い種類のフィルターでよい。フィルターの偶発的な触媒活性、例えばその構造的な材料または蓄積した堆積物、例えば炭素、による触媒活性は、その様な副反応を過度に促進することはない様である。所望により、その様な反応物の酸化触媒上流への注入は、国際特許第WO 01 / 96717号明細書に記載されている様に、その様な触媒のハニカム担体の触媒作用の無い副区域によって行うことができる。

10

#### 【0034】

別の態様により、本発明は本方法に対応する全体を有する機構およびその機構と組み合わせた工業的処理施設も提供する。

#### 【0035】

特に、本発明は、本発明の方法に対応する処理工程を実行するための構成要素を包含する排気処理機構を包含する内燃機関（特にリーンバーンエンジン）を提供する。この機構は確立された手段、例えば電気加熱またはEGR、を包含することができる。その様なエンジンは、好ましくは硫黄が50ppm未満、特に10ppm未満の燃料を燃焼させる。その様なエンジンには、本方法は、炭化水素を使用する再生方法よりも、再生をリーンガスで行えるという大きな優位性がある。エンジンが高圧機構、例えば燃料注入用のコモンレール、を包含する場合、その機構は $\text{NO}_x$ 吸収材再生における $\text{NH}_3$ 注入も行うことができる。

20

#### 【0036】

本発明をより深く理解できる様にするために、以下に添付の図面を参照しながら下記の実施態様および例を説明のためにのみ記載する。

#### 【0037】

図1に関して、この図に示す機構は、硫黄含有量が10ppm未満のディーゼル油を燃料とするディーゼルエンジン（図には示していない）から来る排ガスに12で接続された単一の「缶」10からなる。缶10の入口末端には、400セル/ $\text{in}^2$ セラミックハニカムモノリス上に担持された低温活性酸化触媒である触媒14がある。触媒14は、エンジンおよび自動車用のCOおよびHCに関する排気規制に適合でき、出発ガス中のNOの少なくとも70%を $\text{NO}_2$ に転化する様に設計されている。

30

#### 【0038】

触媒14から出るガスは、セラミックウォールフロー型の、50nmを超えるPMを収集する煤フィルター16中に入る。ガス中の $\text{NO}_2$ および余剰酸素は、ヨーロッパ特許第EP-A-341832号明細書に記載されている様に、煤を温度約250℃で酸化する。フィルター16から出るガスは散布スプレー注入装置18の上を通り、その注入装置から、コンピュータ24により制御される高圧ポンプ22からライン20を経由して送られる $\text{NH}_3$ または $\text{NH}_3$ 前駆物質の間欠的供給を受ける。コンピュータ24は、エンジン作動時間および使用された燃料、入口ガスの温度および組成、さらにセンサー26から、滑り抜けた $\text{NO}_x$ または $\text{NH}_3$ に関するデータを受け取る。コンピュータは、特に、吸収材28から出るガス中に $\text{NH}_3$ が検出された場合、 $\text{NH}_3$ の供給時間をより短い期間に再計算する様にプログラム化されている。

40

#### 【0039】

吸収材28を交換し易くするために、それを含む缶部分は、缶10の主要な上側および下側部分にフランジ（図には示していない）により接続することができる。SO<sub>x</sub>吸収のための備えを行う場合、床28が2個の部分からなり、一方が他方の上流になり、その上流部分をSO<sub>x</sub>吸収材にするとよい。SO<sub>x</sub>吸収部分を交換する場合、この部分を新しいSO<sub>x</sub>吸収材と交換し、交換しなかったNO<sub>x</sub>吸収材が上流部分になる様に、缶部分を再度挿入することができる。

50

## 【0040】

本機構の操作では、2つの段階が交互に行われる。吸収段階では、ガスは $\text{NH}_3$ を含まず、 $\text{NO}_x$ が吸収材と反応し、固体のニトロキシ塩を形成するにつれて、吸収材の $\text{NO}_x$ 含有量が徐々に増加する。この段階の最後に再生段階が行われるが、ここではニトロキシ塩の一部、好適には50～90%、場合により5～50%が反応するまで、 $\text{NH}_3$ が注入される。再生の際、本機構により、吸収材28下流への $\text{NH}_3$ の滑り抜けは実質的に無い。注入を停止すると再生段階が終了し、吸収段階が再開され、 $\text{NO}_x$ の吸収が、再生段階で得られたその最終レベルから再出発する。再生段階をより長く、例えばニトロキシ塩を完全に分解するまで持続する場合、吸収材28を離れるガスの $\text{NH}_3$ 含有量は再生開始時のレベルに上昇し、従来の連続SCRにおける様にクリーンアップ触媒が装備されていなければ、 $\text{NH}_3$ が大気中に放出されるであろう。

10

## 【0041】

## 例1

高せん断ミキサーを使用し、ガンマアルミナ ( $120\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) 80部、ゼオライト20部および十分な脱イオン水から、最終的なスラリーが固体45%を含む様にウォッシュコートを製造した。1平方インチあたり400セルを有し、壁厚が6mmであるセラミックコーギーライトモノリス (直径5.66インチ、長さ6インチ) を、スラリーを表面上に注ぎ、セラミックモノリスの通路を下方に流して被覆した。過剰のスラリーは圧縮空気ジェットを吹き付けて通路から除去した。次いでモノリスを高温の空気流 ( $150^\circ\text{C}$ ) 中で30分間乾燥させた。次いで、乾燥した被覆モノリスを  $500^\circ\text{C}$  で1時間か焼した。被覆したモノリス上の総乾燥ウォッシュコート装填量は  $2.5\text{ g インチ}^{-3}$  であった。次いで、モノリスを酢酸バリウムの水溶液中に5分間浸漬して含浸させ、取り出し、吸引により過剰の金属溶液を除去した。次いで、モノリスを熱風流 ( $150^\circ\text{C}$ ) 中で乾燥させた後、 $500^\circ\text{C}$  で1時間か焼した。酢酸バリウムの濃度は、モノリス上の最終的なバリウム装填量が  $500\text{ g f t}^{-3}$  になる様に選択した。

20

## 【0042】

ダイヤモンドのチップを有する工具を使用し、このモノリスからコア (直径1インチ、長さ3インチ) を慎重に切り取った。Fiberfrax (商品名) 紙で包んだ後 (コアの外側に沿ってガスが通過するのを阻止するため)、コアをステンレス鋼製ハウジングの中に挿入し、試験コア前後の物質流動制御装置およびガス分析能力を備えた、コンピュータ制御される試験流動反応器の中に設置した。リーンバーン内燃機関から出る排ガスを代表する合成ガス混合物 (表1に示すガス混合物) をモノリスコアに予め選択した一定の入口温度で通した。下記のガス、すなわち炭化水素 ( $\text{HC}$  (Jum Engendering VE7))、一酸化炭素 ( $\text{CO}$  (Unor 6N))、 $\text{NO}_x$  (Ecophysics CLD 700 EL) は市販の分析装置を使用して分析し、 $\text{NH}_3$  は調整した赤外レーザー (Alt Optronic LDS 3000) を使用して測定した。温度  $150^\circ\text{C}$ 、ガス混合物1で、オンラインで5分後、ガス流を、 $\text{NH}_3$  を含むが、 $\text{NO}_x$  は含まないガス混合物2 (表1) に切り換えた。入口温度は  $150^\circ\text{C}$  で一定に維持し、5分後、入口ガスを再度ガス混合物1にさらに5分間切り換え、この手順全体を数回繰り返した。

30

## 【0043】

表1 入口ガス混合物組成

40

ガス混合物	1	2
空間速度	30,000 h <sup>-1</sup>	30,000 h <sup>-1</sup>
CO	200 ppm	200 ppm
NO <sub>x</sub>	200 ppm	0 ppm
NH <sub>3</sub>	0 ppm	200 ppm
HC (C <sub>3</sub> )	100 ppm	100 ppm
O <sub>2</sub>	12%	12%
H <sub>2</sub> O	4.5%	4.5%
CO <sub>2</sub>	4.5%	4.5%
N <sub>2</sub>	残り	残り

10

## 【0044】

得られた典型的な分析結果を表2に、NH<sub>3</sub>処理段階終了後の様々な時間におけるNO<sub>x</sub>転化の形態で示す。飽和したNO<sub>x</sub>吸収材のNH<sub>3</sub>処理がNO<sub>x</sub>吸収能力を再生したことは明らかである。NH<sub>3</sub>処理段階の初期部分の間、NH<sub>3</sub>は出口ガス中には検出されなかった。

20

## 【0045】

表2 バリウム含有処方物 (500 g f t<sup>-3</sup>) に対する、異なった温度におけるNO<sub>x</sub>の転化

温度	NH <sub>3</sub> 処理後の時間	NO <sub>x</sub> 転化
150℃	5 s	82%
	30 s	75%
	120 s	65%
	300 s	51%
250℃	5 s	88%
	30 s	65%
	60 s	50%
	300 s	25%

30

## 【0046】

## 例2

含浸工程で酢酸バリウムを硝酸カルシウムに置き換えた以外は、例1に記載したのと同じ方法でNO<sub>x</sub>吸収材を製造した。硝酸カルシウム溶液の濃度は、最終的な生成物が500 g f t<sup>-3</sup>のカルシウムを含む様に選択した。例1と同様の試験を入口温度165℃行い、バリウムの場合と同様の結果を得た(表3)が、より高い温度ではNO<sub>x</sub>容量がバリウム含有吸収材におけるよりも低かった。これは、カルシウムNO<sub>x</sub>相の熱力学的安定性が低いか、またはカルシウム含有吸収材とこの相を形成する速度が低いためであろう。

40

## 【0047】

表3 カルシウム含有吸収材処方物 (500 g f t<sup>-3</sup>) に対する、異なった温度におけるNO<sub>x</sub>転化の結果

温度	NH <sub>3</sub> 処理後の時間	NO <sub>x</sub> 転化
165℃	5 s	70%
	30 s	57%
	120 s	45%
	300 s	38%

## 【0048】

## 例 3

10

含浸工程で酢酸バリウムを硝酸セリウムに置き換えた以外は、例 1 に記載したのと同じ方法で NO<sub>x</sub> 吸収材を製造した。硝酸セリウム溶液の濃度は、最終的な生成物が 500 g f t<sup>-3</sup> のセリウムを含む様に選択した。例 1 と同様の試験を入口温度 165℃ 行い、バリウムの場合と同様の結果を得た。入口温度 165、350 および 450℃ で得た結果を図 1 にグラフで示す。やはり、飽和したセリウム含有 NO<sub>x</sub> 吸収材の NH<sub>3</sub> 処理が NO<sub>x</sub> 貯蔵能力を回復したことは明らかである。高い温度では NO<sub>x</sub> 容量が低い温度におけるよりも著しく小さかったが、これは恐らく、NO<sub>x</sub> に由来するセリウム化合物の熱力学的安定性が高温では低いためであろう。

## 【0049】

## 例 4

20

含浸工程で酢酸バリウムを硝酸ジルコニウムに置き換えた以外は、例 1 に記載したのと同じ方法で NO<sub>x</sub> 吸収材を製造した。硝酸ジルコニウム溶液の濃度は、最終的な生成物が 500 g f t<sup>-3</sup> のジルコニウムを含む様に選択した。例 1 と同様の試験を入口温度 165℃ 行い、バリウムの場合と同様の結果を得た（表 4）。入口温度 250、350 および 450℃ で得た他の結果を表 4 に示す。やはり、飽和したジルコニウム含有 NO<sub>x</sub> 吸収材の NH<sub>3</sub> 処理が NO<sub>x</sub> 貯蔵能力を回復したことは明らかである。高い温度では NO<sub>x</sub> 容量が低い温度におけるよりも著しく小さかったが、これは恐らく、NO<sub>x</sub> に由来するジルコニウム化合物の熱力学的安定性が高温では低いためであろう。

## 【0050】

表 4 ジルコニウム含有吸収材処方物（500 g f t<sup>-3</sup>）に対する、異なった温度における NO<sub>x</sub> の転化

30

温度	NH <sub>3</sub> 処理後の時間	NO <sub>x</sub> 転化
165℃	5 s	93%
	30 s	86%
	120 s	81%
	300 s	63%
250℃	5 s	71%
	30 s	69%
	120 s	60%
	300 s	23%
350℃	5 s	81%
	30 s	73%
	120 s	33%
	300 s	29%
450℃	5 s	48%
	30 s	42%
	120 s	39%
	300 s	38%

10

20

## 【0051】

## 例5

十分な固体を脱イオン水中にスラリー化し、固体含有量45%にしたガンマアルミナ（表面積120m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>）からなるウォッシュコートで、コーギーライトモノリス（直径5.66インチ、長さ6インチ、400セル/1平方インチ、壁厚6mm）を被覆した。スラリーを表面上に注ぎ、セラミックモノリスの通路を下方に流した。過剰のスラリーは圧縮空気により通路から除去した。次いで、高温の空気流（150℃）中でウォッシュコートを乾燥させることにより水分を除去した。次いで、乾燥被覆モノリスを500℃で1時間か焼した。被覆したモノリス上の総ウォッシュコート装填量は2.5gインチ<sup>-3</sup>であった。次いで、被覆したモノリスを白金テトラアミン溶液中に5分間浸漬し、取り出し、吸引により過剰の溶液を除去した。次いで、モノリスを熱風流（150℃）中で乾燥させ、500℃で1時間か焼した。溶液の濃度は、モノリス上の白金装填量が100gft<sup>-3</sup>になる様に選択した。次いで、モノリスを酢酸バリウムの水溶液中で含浸させた。モノリスを溶液中に5分間浸漬し、取り出し、吸引により過剰の溶液を除去した。次いで、モノリスを熱風流（150℃）中で乾燥させ、500℃で1時間か焼した。溶液の濃度は、モノリス上の最終的なバリウム装填量が800gft<sup>-3</sup>になる様に選択した。

30

40

## 【0052】

完成したモノリスを標準的な手順を使用してステンレス鋼製の缶中に設置し、1.9リットル、4シリンダーのターボチャージ式ディーゼルエンジンの排ガス機構に取り付けた。エンジンは通常の様式でダイナモメーターに接続した。エンジンおよびダイナモメーターはコンピュータ制御し、ある範囲の異なったエンジン作動条件を選択できる様にした。触媒前後のHC、CO、NO<sub>x</sub>、O<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>の排気放出量を市販のガス分析装置で通常の方法で測定した。NH<sub>3</sub>は調整した赤外レーザー(Alt Optronic)を使用して測定し、N<sub>2</sub>OはUnor（独国）計器で測定した。

## 【0053】

50

エンジンは1200rpm、ダイナモメーター負荷27Nmで作動させ、これによって入口排ガス温度は210℃になった。触媒入口NOx濃度は160ppmであり、エンジンはこの条件で定常的に作動した。2分毎にNH<sub>3</sub>を触媒上流の排気中に短いパルスで注入した。注入期間中のNH<sub>3</sub>ガスレベルは560ppmであった。最初は、NH<sub>3</sub>注入の際に、エンジンから放出される気相NOxから形成されたN<sub>2</sub>Oに相当する量でN<sub>2</sub>Oが形成され、このN<sub>2</sub>Oは、貯蔵されたNOxのNH<sub>3</sub>還元の際に減少したが、恐らくNOxが吸収され、続いて窒素に還元されたためであろう。NOx吸収／NH<sub>3</sub>注入サイクルを数回繰り返したが、その都度、同様の結果が得られた。NH<sub>3</sub>注入後の典型的な期間に達成されたNOx転化を表5に示す。これらの結果から、ディーゼルエンジンの排ガスにおける吸収材のNOx貯蔵能力が、NH<sub>3</sub>による定期的な処理により維持されることは明らかである。全体的なNOx転化率は、機構を最適化することにより強化されよう。

10

## 【0054】

表5 ディーゼルエンジンの排ガス中のNOxの210℃における転化率

NH <sub>3</sub> 処理後の時間	NOx 転化率
5 s	75 %
25 s	63 %
50 s	47 %
75 s	41 %

## 【図面の簡単な説明】

## 【0055】

20

【図1】 図1は、内燃機関用の排気処理機構を図式的に示す断面図であり、

【図2】 図2は、4種類の入口排ガス温度におけるNOxトラップ上のNOx転化%の結果と時間（秒）の関係を示すグラフである。

## 【図2】

